Ueber

Tetrahydro-β-Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Rudolf Müller

aus Gross-Niedesheim (Rheinpfalz).

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber

Tetrahydro-β-Naphtylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

Rudolf Müller

aus Gross-Niedesheim (Rheinpfalz).

München 1888.

Buchdruckerei von M. Ernst.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546422_0152

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Vor Kurzem wurde von E. Bamberger und W. Lodter[1]) und E. Bamberger und O. Boekmann[2]) als erste Repräsentanten hydrirter primärer aromatischer Basen das Tetrahydroproduct von α und dasjenige von β-Naphtobenzylamin $C_{10} H_{11} . CH_2 NH_2$ beschrieben.

Es schien von Interesse zu sein, die bisher gleichfalls unbekannten hydrirten Abkömmlinge derjenigen aromatischen Basen zu studiren, deren basischer Complex dem Benzolkern angehört, zumal die letzteren sich voraussichtlich in ungleich prägnanterer Weise von ihren wasserstoffärmeren Muttersubstanzen unterscheiden würden, als die in der Seitenkette amidirten.

Meine Untersuchung erstreckt sich auf β-Naphtylamin, und es sei mir in vorliegender Abhandlung gestattet die Resultate meiner diesbezüglichen Arbeit mitzuteilen.

β-Naphtylamin nimmt bei Behandlung mit Natrium und Amylalkohol vier Atome Wasserstoff auf. Mit dieser Addition geht eine radicale Umwandlung seines chemischen Characters Hand in Hand. Keine einzige Eigenschaft der hydrirten Base erinnert mehr an ihre aromatische Abstammung.

[1]) Ber. XX. 1702, 1703. — [2]) Ber. XX. 1711.

Die Eigenschaften des β-Naphtylamins sind bekannt: eine Base von geringer Affinitätsgrösse, ohne ammoniakalischen Geruch, ohne alkalische Reaction, weder fähig, Kohlensäure zu fixiren noch Schwefelkohlenstoff zur Bildung Sulfocarbominats aufzunehmen, leicht — schon bei 0° — von salpetriger Säure angreifbar unter Erzeugung einer regulären Diazoverbindung und endlich der Combination mit Diazokörpern zugänglich unter Bildung von Farbstoffen.

Alle diese Eigenschaften hat das β-Naphtylamin durch Aufnahme der Wasserstoffatome eingebüsst. Tetrahydro-β-naphtylamin ist eine der stärksten organischen Basen; es besitzt durchdringend ammoniakalischen piperidinähnlichen Geruch und stark alkalische Reaction, absorbirt begierig und unter beträchtlicher Wärmetönung Kohlensäure, und damit krystallisirte neutrale und sogar saure Carbonate zu bilden, erzeugt mit Schwefelkohlenstoff schon bei o° das betreffende Sulfocarbaminat, welches erst durch Erwärmen — unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff — die Umwandlung in den davon abgeleiteten geschwefelten Harnstoff erleidet, bildet mit Diazoverbindungen keine Farbstoffe und wirkt bei allen Reactionen, an welchen die basische Atomgruppe betheiligt ist, mit so explosionsartiger Heftigkeit, dass dem Experimentirenden beim Arbeiten sorgfältige Kühlung und starke Verdünnung anzuempfehlen ist.

Specielle Erwähnung verdient der Unterschied in der Art der Einwirkung von Diazoverbindungen: während β-Naphtylamin durch dieselben in Farbstoffe übergeführt wird, welche — wenn auch selbst keine echten Azokörper — zu diesen doch in naher Beziehung

stehen, entsteht aus der hydrirten Base ein gelbes, leicht zersetzbares, sogar explosives Oel, dessen Verhalten keinen Zweifel lässt, dass es jener Classe aliphatischer Diazoamidoverbindungen angehört, deren erste Repräsentanten v. Baeyer und Jäger[1]) im zweifach methylirten und äthylirten Diazoamidobenzol kennen gelehrt haben,

Der Gesammtcharacter des β-Tetrahydronaphtylamin's schliesst sich, wie man aus dieser flüchtigen Skizze entnehmen kann, demjenigen aliphatischer Basen an — bis auf einen Punkt: das Verhalten gegen salpetrige Säure. Unter Umständen, bei welchen die Basen der Grubengasreihe in die Alkohole von gleicher Kohlenstoffzahl übergehen, zeigt sich das hydrirte Naphtylamin unangreifbar; ob man es den Operationsbedingungen aussetzt, welche in der aromatischen Reihe Diazotirung zur Folge haben, oder aber seine Salze in neutraler Lösung mit äquimolecularen Mengen Natriumnitrit — selbst Tage lang bei Siedetemperatur — digerirt, es geht aus allen diesen Situationen unverändert wieder hervor — höchstens, dass kaum erkennbare Symptome bisweilen eine spurenweise Zersetzung anzeigen. Daher auch die überraschende Tatsache, dass das salpetrigsaure Salz des hydrirten β-Naphtylamin's nicht nur in krystallisirter Form isolirbar ist, sondern sogar aus kochendem Wasser ohne die geringste Stickstoffentwicklung umkrystallisirt werden kann; die wässrige Lösung wurde Stunden lang im Sieden erhalten und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft: der Rückstand erwies sich als salpetrig-

[1]) Ber. VIII. 148, 893.

saures β-Tetrahydronaphtylamin mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften.

Derartiges Verhalten ist meines Wissens ohne Analogie. Zwar hat Curtius[1]) durch Wechselwirkung von salzsaurem Benzylamin und salpetrigsaurem Silber in trocknem Aether das salpetrigsaure Salz des Benzylamin's — also einer primären Base — in Substanz erhalten und E. Bamberger und W. Lodter[2]) haben das analoge Naphtobenzylaminnitrit $C_{10} H_7 . CH_2 . NH_2, HNO_2$ — sogar ohne Wasser ausschliessen zu müssen — einfach durch Vermischen der Lösungen von salzsaurer Base und salpetrigsaurem Natrium im Verhältniss gleicher Molecülzahl in schön krystallisirter Form isolirt; aber diese Salze sind von ausserordentlicher Unbeständigkeit; sie zerfallen schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser in den Alkohol gleichen Kohlenstoffgehalt's, Stickstoff und Wasser und sind aus diesem Grunde dem hydrirten β-Naphthylamin nicht an die Seite zu stellen.

Man wird also vergebens nach einer bekannten Kategorie organischer Basen suchen, in welche sich der letztgenannte Körper zwanglos einordnen lässt; die Analogie im Verhalten lässt sich nur bis zu einem gewissen Punct verfolgen, von da ab hört sie auf.

Die ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit des salpetrigsauren Tetrahydro-β-naphtylamin's war mir in einer Beziehung unbequem: sie versperrte den Weg, welcher zum hydrirten Naphtol hätte führen sollen. Zwar hat eine Zersetzung des Nitrits bewirkt werden

---

[1]) Diazoverbindungen der Fettreihe. München 1886.
[2]) Ber. XXI. 257.

können, deren Mechanismus klar zu legen auch vollkommen gelang. Indess vollzieht sich dieselbe nicht in gewöhnlicher Weise, so dass sie zum Ersatz der Amid — durch die Hydroxylgruppe führt, sondern verläuft — auch dieses entbehrt wohl der Analogie — unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, wie dies im Laufe der Abhandlung gezeigt werden soll.

So scheiderte also der Versuch zur Darstellung des β-Tetrahydronaphtols, obwohl ich es nicht an mannigfachen Bemühungen fehlen liess, dieses — vielleicht reizvollste — Problem der vorliegenden Untersuchung zu lösen, indess scheint dasselbe den bisher gesammelten Erfahrungen zufolge auf dem gewöhnlichen Wege — nämlich von der hydrirten Base aus — überhaupt nicht lösbar zu sein, man wird sich entschliessen müssen die Darstellung des hydrirten β-Naphtols von einer anderen Seite in Angriff zu nehmen.[1])

Die Veränderung des β-Naphtylamins, welche durch den Process der Wasserstoffaufnahme bewirkt wird, tritt auch in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel hervor: während bei Oxydation des Naphtylanins mit der Aufspaltung des einen Benzolrings eine Auflösung zweier Atome Kohlenstoff — unter Bildung von Phtalsäure — Hand in Hand geht, ist durch die Hydrirung eine derartige Aenderung der molecularen Festigkeitsverhältnisse eingetreten, dass nun die Sprengung eines Benzolrings ohne gleichzeitige Entziehung von Kohlen-

[1]) Das hydrirte β-Naphtol ist jetzt, wie ich aus Privatmittheilung von den Herren Dr. E. Bamberger und Dr. W. Lodter erfuhr, durch Hydrirung des β-Naphtol erhalten worden und wird gerade wie β-Naphtylamin durch Aufnahme von 4 Atome Wasserstoff fett, welches überhaupt eine Eigenschaft der β-Reihe ist.

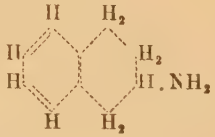
stoffmaterial möglich ist: man erhält statt Phtalsäure aus hydrirtem β-Naphtylamin eine Säure, in welcher noch sämmtliche zehn Kohlenstoffatome des Naphtalins angetroffen werden; die Orthocarbonhydrozimmtsäure

$$C_6 H_4 \begin{cases} CH_2 . CH_2 COO H \\ COO H \end{cases},$$

die Details dieser Oxydation werde ich in meiner Arbeit noch näher besprechen.

Auch in physiologischer Beziehung ist der Einfluss der additionellen Wasserstoffatome bemerkbar; die hydrirte Base zeigt stark mydriatische Wirkungen, die Herr Prof. Filehne freundlichst constatirt hat und auf die ich am Schlusse meiner Arbeit nochmals zurückkommen werde.

Das ungewöhnliche Verhalten des hydrirten β-Naphtylamins findet seine Erklärung in der eigenartigen Atomgruppirung, welche diesen Körper auszeichnet. Ich werde später den Beweis liefern, dass die vier Wasserstoffatome, welche dem Naphtylamin durch die vermittelnde Wirkung des Natriums incorporirt werden, nur den einen der beiden Benzolkerne und zwar den stickstoffführenden aufsuchen; die Constitution der Base ist daher durch das Schema



wiederzugeben, in welchem man die Configuration

$$\boxed{C = H - NH_2},$$

d. h. ein einem ringförmigem System angehörendes

Kohlenstoffatom bemerkt, welches gleichzeitig mit dem Ammoniakrest und mit Wasserstoff beladen ist. Dass die Aufnahme der vier Wasserstoffatome von einer Steigerung der Affinitätsgrösse begleitet ist, kann nach bisherigen Erfahrungen nicht überraschen; denn man weiss, dass mit wachsender Wasserstoffzahl in der Regel — nicht immer — die Basicität zunimmt. Es war also vorauszusehen, dass das β-Naphtylamin in Folge der Hydrirung seinen Character dem der Grubengasbasen nähern würde; dass die Assimilation sich aber nicht durchgängig vollzieht, dass die Hydrobase gewisse Eigenschaften der Fettkörper gleichwohl vermissen lässt, darf man wohl auf jene eigenartige Atomconfiguration zurückführen, die den letzteren fehlt.

Experimenteller Theil.

Tetrahydro-β-Naphtylamin, $C_{10}H_{11}.NH_2$.

Zur Darstellung der Base habe ich eine lange Reihe vergleichender Versuche ausgeführt, deren Ergebniss in folgender Vorschrift zusammenzufassen ist:

Die kochende Lösung von 15 gr. käuflichem β-Naphtylamin in 170—180 gr, wasserfreiem Amylalkohol lässt man in einem continuirlichen Strahl durch einen Tropftrichter zu 12 gr. Natrium hinzufliessen, welches sich in Scheibchenform in einem langhalsigen mit gut wirkendem Kühler versehenen Rundkolben befinden; sobald sich das Metall mit hinreichender Flüssigkeitsmenge bedeckt hat, sorgt man durch Wärmezufuhr, dass die Temperatur nicht unter den Siedepunkt des Amylalkohols sinkt. Die anfangs dunkelgelbe bis rothbraune Farbe der Lösung hellt sich während des Kochens auf: Ammoniak entweicht in deutlich nachweisbarer Menge. Nachdem die letzte Natriumpartikel verschwunden ist — wozu etwa dreissig Minuten erforderlich sind — wird die heisse Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einem Krystallmagma von Natriumamylat erstarren würde, in H_2O gegossen und die obere Schicht abgehoben, die untere, eine wässerige Lösung von Natriumhydrat, welche nur geringe Mengen hydrirter Base aufgenommen hat, kann

ohne Bedenken vernachlässigt werden; ich habe sie nur bei besonderen Versuchen quantitativer Ausbeutebestimmung berücksichtigt. Ausschütteln der amylalkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ist hier nicht am Platz, da das Hydronaphtylaminchlorhydrat in Amylalkohol ebenso, wenn nicht löslicher ist als in Wasser.

Die Flüssigkeit wird jetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und das Lösungsmittel abdestillirt, bis sich in der Hitze Krystallkrusten auszuscheiden beginnen; lässt man erkalten, so gesteht der Kolbeninhalt zu einem Brei, welcher neben salzsaurem Tetrahydro-β-naphtylamin noch unverändertes Ausgangsmaterial in Form des Chlorhydrats enthält. Derselbe wird abgesaugt und der dunkelbraun gefärbte Amylalkohol mit Aether ausgewaschen, bis derselbe farblos abläuft.

Die Methode der fractionirten Destillation versagt in diesem Falle ihren Dienst, wenn man die hydrirte Base im Zustande absoluter Reinheit zu haben wünscht; auch nach mehrfach wiederholter Destillation im Vacuum haften ihr — selbst wenn sie den richtigen constanten Siedepunct zeigt — Spuren unveränderten β-Naphtylamin an, welche sich durch salpetrige Säure und nachherige Combination der entstandenen Diazoverbindung unzweideutig nachweisen lassen.

Leicht dagegen gelingt die Abscheidung der chemisch reinen Hydrobase, wenn man ihre stärkere Basicität als analytisches Hilfsmittel verwerthet und folgendermassen verfährt:

Das Gemenge der Chlorhydrate wird in wenig heissem Wasser gelöst mit viel überschüssigem Natron,

das Basengemisch als braunes Oel abgeschieden, nach dem Verdünnen mit Aether abgehoben und ein mit Wasserdampf gesättigter Kohlensäurestrom unter gleichzeitiger Kühlung mit Wasser — denn die Carbonatbildung ist von beträchtlicher Wärmeentwickelung begleitet — durch die ätherische Lösung gesendet; nach 30—40 Minuten — früher ist kaum eine Wirkung bemerkbar — trübt sich die Flüssigkeit, und nun scheidet sich im Verlauf weniger Augenblicke das Carbonat des β-Tetrahydronaphtylamins in weissen, voluminösen Flocken ab, welche sich beim Umschütteln fast momentan in einen aus glänzenden, weissen Nädelchen bestehenden, fest an Boden und Wandung haftenden Krystallbrei verwandeln. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether ist das Salz nahezu rein, so dass es überflüssig ist, die Base abermals abzuscheiden und durch Destillation zu reinigen. Bei einem derartigen Versuch, welchen ich zur Prüfung der Methode anstellte, sah ich die aus dem kohlensauren Salz in Freiheit gesetzte Base vom ersten bis zum letzten Tropfen bei der richtigen Temperatur übergehen.

Leitet man den Gasstrom hinreichend lange Zeit durch die ätherische Lösung, so wird eine fast quantitative Trennung beider Basen erreicht; die nicht hydrirte Base verbleibt als solche in der Flüssigkeit, die hydrirte ist vollständig als Carbonat abgeschieden; um dessen gewiss zu sein, fractionirte ich den Rückstand des ätherischen Filtrats: es ging nahezu reines in der Vorlage vollständig erstarrendes β-Naphtylamin über, das die Anwesenheit von Spuren des Hydrokörpers, der in Substanz nicht isolirbar wär, nur durch seinen eigenthümlichen Geruch verrieth.

Gilt es, chemisch und physikalisch reines β-Tetrahydronaphtylamin darzustellen, so ist eine Destillation nach vorausgegangenem Trocknen über festes Kali, zuletzt über Bariumoxyd unter stark vermindertem Druck — bei circa 30 mm — nicht zu umgehen; bei gewöhnlichem Druck siedet die Base unter partieller Zersetzung, welche sich durch Ammoniak- und Fluorescenzbildung ankündigt; dieselbe ist aber so minimal, dass die Constanz des Siedepunctes nicht beeinträchtigt wird und daher im Allgemeinen nicht zu berücksichtigen.

Die amylalkoholische Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen enthält noch soviel Material, dass derselbe nicht vernachlässigt werden darf; man treibt — um dasselbe zu gewinnen — einen Dampfstrom hindurch, welcher zugleich mit dem Amylalkohol Kohlenwasserstoffe mit sich führt, Producte secundärer Reaction, welche später Erwähnung finden werden; im Rückstande verbleibt das Basengemenge, das wieder durch Kohlensäure getrennt wird.

Die Ausbeute an chemisch reiner Hydrobase beträgt etwa 30—40% des angewandten β-Naphtylamins; die fehlende Menge findet man zum grösseren Theil in Form eines fadenziehenden, schwarzen Pechs, zum kleineren Theile in Form von intaktem Ausgangsmaterial und später zu besprechenden Nebenproducten wieder. Aendert man die Methode der Darstellung wesentlich ab, indem man z. B. den Amylalkohol durch Aethylalkohol ersetzt, oder indem man das Natrium allmählich zur Wirkung bringt, so verringert sich die Ausbeute, im ersteren Falle sogar erheblich.

β-Tetrahydronaphtylamin ist eine farblose, wasserhelle, in reinem Zustande fluorescenzfreie Flüssigkeit von verhältnissmässig geringer Viscosität, welche bei 16° ein spec. Gewicht von 1,031 zeigt und durch einen intensiv ammoniakalischen, an Pflanzenbasen — speciell Piperidin — erinnernden Geruch charakterisirt ist, der namentlich beim Verreiben zwischen den Fingern unangenehm stark hervortritt; ihr Dampf verursacht starkes Kratzen im Schlunde. Sie siedet unter einem Druck von 36 mm bei 162°, von 710 mm bei 249,5° (Therm. i. D); in letzterem Falle nicht ganz ohne Zersetzung und in Folge dessen mit etwas blauvioletter Fluorescenz und unter geringer Ammoniakentwicklung übergehend. An der Luft färbt sie sich mit der Zeit bräunlich. Sie ist in den organischen Solventien leicht, in heissem Wasser schwieriger, in kaltem noch weniger löslich. Natronlauge scheidet sie aus der wässrigen Lösung fast vollständig aus.

Sie zieht mit ausserordentlicher Begierde Kohlensäure an; ein Tropfen, auf einem Uhrglas ausgebreitet, ist in kürzester Zeit zu einem Krystallbrei des Carbonats erstarrt. Gegen Pflanzenfarbstoffe zeigt sie stark alkalische Reaction; Ammoniak wird — schon in der Kälte — momentan aus seinen Salzen in Freiheit gesetzt; umgekehrt vermag es, die Base theilweise zu deplaciren.

Reducirende Eigenschaften kommen der hydrirten β-Base nicht zu; Gold und Platinsalze, ebenso Fehling'sche Lösung werden auch beim Kochen nicht verändert; nur aus der alkoholischen Lösung von Silbernitrat wird bei andauerndem Sieden etwas Metall abgeschieden. Ich bemerke das ausdrücklich — im

Hinblick auf die starke Reductionskraft der isomeren α-Hydrobase.[1]) — Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz sofort nach der Destillation im Vacuum in Kügelchen eingeschmolzen.

Die Zusammensetzung ist durch die Formel: $C_{10} H_{11} . NH_2$ wiedergegeben.

0,1717 gr. gaben 0,5114 gr. Kohlensäure und 0,1388 gr. Wasser.

Ber. für $C_{10} H_{11} . NH_2$	Gefunden
C = 81,63	81,23 %
H = 8,84	8,89 %

Die Salze des β-Tetrahydronaphtylamins

sind — soweit ich sie untersuchte — sämmtlich in Wasser mehr oder minder leicht löslich und durch besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet; ihre Bildung erfolgt unter starker Wärmetönung.

Das neutrale Carbonat[2]) $(C_{10} H_{11} NH_2)_2 H_2 CO_3$, wird durch Einleiten feuchter Kohlensäure in die ätherische Lösung der Base oder durch Versetzen ihrer Salzlösung mit Soda erhalten; im letzteren Fall zunächst als Oel, welches in kurzer Zeit, namentlich schnell durch Reiben mit einem Glasstab krystallinisch erstarrt; es ist in heissem Wasser wesentlich leichter löslich als in kaltem. Die Analyse — die dazu verwendete Substanz war nach erstgenannter Methode

[1]) Althausse und Bamberger. Ber. XXI.

[2]) Es ist nicht unmöglich, dass die durch Kohlensäure ausgeschiedenen Krystalle das carbaminsaure Salz darstellen, dessen Procentzahlen denjenigen des Carbonats sehr nahe stehen. Jenes enthält 13,01 Kohlenstoff und 8,28 Stickstoff, dieses 12,36 Kohlenstoff und 7,87 Stickstoff

erhalten — lieferte zur Formel $C_{21} H_{28} . N_2 O_3$ stimmende Zahlen:

0,291 gr. Substanz gaben 0,037 gr. Kohlensäure — lufttrocken nach mehrfachem Pressen zwischen Filtrirpapier analysirt.

Ber. für $C_{21} H_{28} . N_2 O_3$.	Gefunden
$C = 12{,}36$	12,71 %

Bei längerem Liegen im Exsiccator verliert das Salz unter oberflächlicher Rosafärbung Kohlensäure, deren Procentgehalt nach viermonatlichem Aufbewahren nur noch 5,62 betrug.

Das saure Carbonat $(C_{10} H_{11} . NH_2 .) H CO_3$, scheidet sich beim Vermischen wässriger concentrirter Lösungen von salzsaurem Tetrahydro-β-naphtylamin und saurem kohlensaurem Natrium — besonders schnell beim Schütteln — als weisser, körnig krystallinischer Niederschlag aus, welcher in kaltem Wasser schwierig löslich ist und von kochendem unter Kohlensäureentwickelung und Rückbildung der Base zersetzt wird. Seine Zusammensetzung entspricht obiger Formel. Zum Zweck der Analyse würde die Substanz zwischen Filtrirpapier gepresst und sofort die Kohlensäurebestimmung ausgeführt:

0,1975 gr. enthielten 0,042 gr. Kohlensäure

Ber. für $CO\begin{matrix}OH \\ OH\end{matrix} . NH_2 . C_{10} H_{11}$.	Gefunden
$CO_2 = 21{,}24$	21,26 %

Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Kohlensäure, wie analytisch festgestellt wurde.

Das Nitrit $(C_{10} H_{11} . NH_2 .) H NO_2$, scheidet sich beim Einleiten von salpetrigsaurem Gas in eine gut

gekühlte Lösung der Base in trocknem Aether als weisser Krystallbrei aus; man verdrängt überschüssige Säure durch einen Luftstrom, wäscht das Salz mit Aether und krystallisirt es unter Benutzung von Tierkohle aus kochendem Wasser um; beim Erkalten schiesst es in büschelförmig, vereinten, langen seideglänzenden weissen Nadeln, bei langsamen Verdunsten in kurzen, stark lichtbrechenden, wasserhellen Prismen an, welche bei etwa 160° unter Zersetzung schmelzen aber schon vorher unter gleichzeitiger Braunfärbung erweichen.

Zur Analyse diente ein bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknetes Material, dessen wässrige Lösung mehrere Stunden — ohne dass die geringste Zersetzung bemerkbar war — im Sieden erhalten worden war:

0,1576 gr. gaben 20 ccm Stickstoff bei = 702 mm; und t = 14°.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_3$	Gefunden
N = 14,32	13,78

In Wasser ist es sehr leicht, in Aether gar nicht löslich.

Das Chlorhydrat $(C_{10}H_{11}, NH_2)HCl$, scheidet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base — unter Kühlung — mit concentrirter Salzsäure als Krystallbrei aus, welcher aus Wasser in perlmutterglänzenden, silberweissen Tafeln ohne Krystallwasser anschiesst. Dieselben sind in Amylalkohol, Aetheralkohol und Wasser sehr leicht löslich und schmelzen bei **237°**.

Die Analyse ergab:

0,1657 gr. lieferten 0,0129 Chlorsilber (exsiccatortrocken)

Ber. für $C_{10}H_{14}N.Cl$	Gefunden
Cl = 19,34	19,25%

Herr Prof. Groth, welchem ich für diese und die folgenden krystallographischen Angaben zu bestem Dank verpflichtet bin, theilte mir folgendes mit:

„Sehr dünne, quadratische Täfelchen, welche im polarisirten Licht das Interferenzkreuz einaxiger Krystalle zeigen, dem quadratischen System angehören und nach der Basis tafelförmig ausgebildet sind. Randflächen nicht messbar.“

Das Sulfat $(C_{10}H_{11}.NH_2)\frac{H_2SO_4}{2}$ krystallisirt in flachen, glänzenden, weissen Prismen ohne Krystallwasser und wird von Wasser wesentlich schwieriger aufgenommen als das Chlorhydrat. Die Analyse ergab diese Formel:

0,286 gr. gaben (exsiccatortrocken) 0,172 gr. Bariumsulfat

Ber. für $C_{10}H_{14}NS^1/_2O_2$.	Gefunden
$SO_3 = 20{,}61$	20,41 %

Das Bichromat $(C_{10}H_{11}NH_2)\frac{H_2Cr_2O_7}{2}$ scheidet sich aus concentrirten Lösungen sofort, aus verdünnten nach einigen Minuten als eigelber Niederschlag aus, der — in kaltem Wasser schwierig löslich — aus heissem in orangegelben flachen Prismen anschiesst, welche sich am Licht rasch tabaksbraun färben. Die mit exsiccatortrocknem Material ausgeführte Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,205 gr. enthielten 0,062 gr. Cr_2O_3.

Ber. für $C_{10}H_{11}NH_2.\frac{H_2Cr_2O_7}{2}$	Gefunden
$Cr_2O_3 = 29{,}7$	30,24.

Das Chlorplatinat $(C_{10}H_{11}.NH_2, HCl)_2PtCl_4$ — in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich —

krystallisirt in prachtvollen, atlasglänzenden, orangegelben, platten Prismen, welche — bis zur Gewichtsconstanz über Schwefelsäure getrocknet — mit folgendem Ergebniss analysirt wurden:

0,1912 gr. hinterliessen 0,0525 gr. Platin.

Ber. für $C_{20} H_{28} N_2 Pt Cl_6$.	Gefunden
Pt = 27,59	27,45 %

Das Chloraurat ($C_{10} H_{11} . NH_2$, H Cl) Au Cl_3 fällt in netzartig verzweigten, glänzenden, goldgelben Nadeln aus, welche in heissem Wasser leicht löslich sind und die angegebene Zusammensetzung zeigen:

0,2514 gr. gaben (exiccatortrocken — 0,103 gr. Gold.

Ber. für $C_{10} H_{14} N Au Cl_4$.	Gefunden
Au = 40,95	40,97

Das Bromhydrat bildet perlmutterglänzende silberweisse Tafeln.

Charakteristisch ist das Quecksilbersalz, welches sich auf Zusatz von Quecksilberchlorid in seideglänzenden, verfilzten Nadeln ausscheidet; aus kochenden Wasser — kaltes nimmt nur wenig auf — krystallisirt es in zolllangen, glasglänzenden Prismen vom F. P. 241,5°; ich habe es häufig zur Identificirung der hydrirten Base verwerthet.

Das Pikrat scheidet sich in Oeltropfen ab, welche beim Schütteln schnell krystallinisch erstarren, sich in heissem Wasser sehr viel leichter als in kaltem lösen und in goldgelben, langen Nadeln anschiessen.

Das Ferrocyanat fällt in voluminösen, weissen Flocken aus, welche beim Erkalten der wässrigen Lösung — die in der Hitze sehr viel mehr Salz als in der Kälte enthält — die Form glänzender Nadeln annehmen.

Derivate des β-Tetrahydronaphtylamins.

β-Tetrahydroacetnaphtalid $C_{10} H_{11} . NH (C_2 H_3 O)$ entsteht beim Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid; die beim Stehen mit Wasser sich ölig ausscheidende Verbindung erstarrt nach einiger Zeit, schneller beim Behandeln mit Benzol und Ligroïn. Zweckmässiger wird sie folgendermassen bereitet: Die Benzollösung von 10 gr. hydrirten Naphtylamin wird unter guter Kühlung tropfenweis mit einer stark verdünnten Benzollösung von 30 gr. Acetylchlorid versetzt; die unter starker Wärmeentwicklung erfolgende Reaction ist nach kurzem Stehen beendet. Man erwärmt, um alles Acetylyproduct in Lösung zu bringen, filtrirt vom ausgeschiedenen, salzsaurem Hydronaphtylamin ab und hat nun im Filtrat eine reine Benzollösung des hydrirten Acetnaphtalids, welches sich beim Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden Prismen, häufig auch als allmählich zu sternförmig angeordneten Nadeln erstarrendes Oel abscheidet; es wird von Benzol und Chloroform sehr leicht, leicht auch von kochendem Wasser und Alkohol, schwieriger von Aether und gar nicht von Ligroïn und Natronlauge aufgenommen; letztere scheidet es daher aus der wässrigen Lösung ab. Die Basicität ist durch die Acetylirung soweit erloschen, dass Salze in wässriger Lösung nicht mehr erhältlich sind. Die Analyse der bei 107,5° schmelzenden Krystalle ist die folgende:

0,199 gr. gaben — (exsiccotartrocken) — 14,3 ccm Stickstoff bei b = 720 mm und t = 22,3°.

0,1551 gr. gaben 0,4319 Kohlensäure und 0,1093 gr. Wasser.

Ber. für $C_{12}H_{15}NO$.	Gefunden
N = 7,41	7,68 %
C = 76,19	75,84 „
H = 7,93	7,83 „

β-Tetrahydroacetnaphtalid bildet — nach freundlicher Mitteilung des Herrn Prof. Groth — dünne Nadeln ohne ausgebildete Endflächen — Zwillinge des mono- oder asymmetrischen Systems, welche den Austritt einer optischen Axe doppelt im polarisirten Licht zeigen.

β-Tetrahydrobenzoylnaphtalid $C_{10}H_{11}NH(CO.C_6H_5)$, wird auf die gleiche Weise wie das analoge Acetylproduct dargestellt; man hat dabei aber die etwas geringere Löslichkeit in Benzol zu berücksichtigen. Es krystallisirt aus erkaltendem Benzol in seideglänzenden, durcheinandergewachsenen, langen Nadeln vom F. P. 150—151°, welche in Wasser — selbst kochendem — sehr wenig, in heissem Benzol leicht, in kaltem sehr viel weniger löslich sind. Die angeführte Formel ergiebt sich aus folgender Stückstoffbestimmung:

0,173 gr. gaben 9 ccm Stickstoff bei b = 725 mm und bei t = 10°.

Ber. für $C_{17}H_{17}.NO$.	Gefunden
N = 5,57	5,93

β-Tetrahydronaphylsulfocarbaminsaures β-Tetrahydro-naphtylamin $CS\begin{cases}NH_{10}(CH_{11})\\SH, NH_2(C_{10}H_{11})\end{cases}$.

Stark verdünnte ätherische Lösungen von Schwefelkohlenstoff und β-Tetrahydronaphtylamin werden im

Verhältniss von ein zu zwei Molekülen — zweckmässig nimmt man dabei einen Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff — unter sorgfältiger Eiskochsalzkühlung tropfenweis vermischt; unter den Erscheinungen äusserst heftiger Reaction trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung einer weissen, salbenartigen, fadenziehenden Materie, welche beim Umrühren mit einem Glasstab fast momentan zur glänzenden, nadligen Krystallmasse erstarrt. Das Salz, welches in berechneter Menge gebildet wird, zeigt die in der Ueberschrift ausgedrückte Zusammensetzung:

0,1774 gr. gaben 13,2 ccm Stickstoff bei b = 721 mm und t = 22,3°.

Ber. für $C_{21} H_{26} N_2 S_2$.	Gefunden
N = 7,57	7,96 %

Aus kaltem Wasser, das nur wenig aufnimmt, scheidet es sich beim Verdunsten in zolllangen glänzenden Nadeln vom F. P. 142° ab, warmes Wasser, ebenso warmer Alkohol verwandeln es unter Schwefelwasserstoffabspaltung in den unten beschriebenen geschwefelten Harnstoff.

Das Blei-, Quecksilber-, und Silbersalz stellen schwer lösliche, weisse Niederschläge dar; das letztgenannte schwärzt sich fast momentan nach der Ausfällung. Beim Kochen mit Wasser erleiden sie die bekannte Zersetzung der aliphatischen Sulfocarbaminate: sie verwandeln sich in Schwefelmetall und das β-Tetrahydronaphtylsenföl; ein stechend nach Senföl, gleichzeitig aber auch nach Fenchel riechendes Liquidum, dessen genauere Untersuchung ich unterliess, da es ohne besonderes Interesse schien.

Di-β-Tetrahydronaphtylthioharnstoff,

$$CS\begin{cases}NH\,(C_{10}H_{11})\\NH\,(C_{10}H_{11})\end{cases}.$$

Kocht man das oben beschriebene Sulfocarbaminat einige Zeit unter Rückfluss mit Alkohol, so verwandelt es sich — genau entsprechend dem Verhalten seiner aliphatischen Verwandten — unter Schwefelwasserstoffentwicklung in den in der Ueberschrift bezeichnenden Thioharnstoff, welcher aus Alkohol in glänzenden, zu Rosetten vereinigten, weissen Nädelchen vom Schmelzpunct 166,5° auskrystallisirt und leicht von Alkohol, noch leichter von Aether und Benzol aufgenommen wird.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{24}N_2S$.

0,2302 gr. gaben 18,2 ccm Stickstoff bei b = 721 mm und t = 22,3°.

Ber. für $C_{21}N_2SH_{24}$.	Gefunden
N = 8,33	8,45 %

β-Tetrahydronaphtylphenylthioharnstoff,

$$CS\begin{cases}NH\,(C_{10}H_{11})\\NH\,(C_6H_5)\end{cases}.$$

Stark verdünnte, ätherische Lösungen von 1 gr. β-Tetrahydronaphtylamin und 1,8 gr. Phenylsenföl werden unter sorgfältiger Kühlung tropfenweis vermischt; die Ausscheidung des geschwefelten Harnstoffs findet augenblicklich statt. Er krystallisirt aus Alkohol — von diesem und Benzol wird er sehr leicht, etwas schwieriger von Aether aufgenommen — in wasserhellen, glasglänzenden Prismen, welche sich — hoch über die bei 161° liegende Schmelztemperatur

erhitzt — unter Rückbildung von Phenylsenföl zersetzen. Obige Formel ist aus einer Stickstoffbestimmung abgeleitet:

0,1924 gr. gaben — exsiccatortrocken — 178 ccm Stickstoff bei b = 710 mm und t = 15°.

Ber. für $C_{17} N_2 S H_{18}$.	Gefunden
N = 9,93	10,13 %

β-Tetrahydronaphtylphenylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH(C_{10}H_{11}) \\ NH(C_6H_5) \end{cases}$$

Wird auf analoge Weise erhalten; 1 gr. Base entspricht 1,2 gr. Phenylcyanat. Da die Vereinigung unter noch heftigerer Gewalt erfolgt, ist noch mehr für starke Verdünnung mit absolut trocknem Aether, gute Kühlung und langsames Zusetzen Sorge zu tragen. Die Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Aether löslich sind, bilden concentrisch angeordnete, seidenglänzende, lange Nadeln vom Schmelzpunct 165,5°. Die Analyse ergab:

0,125 gr. Substanz — exsiccatortrocken — lieferten 12,2 ccm Stickstoff bei b = 703 mm und bei t = 8,5°.

Ber. für $C_{17} N_2 OS$.	Gefunden
N = 10,53	10,87 %

Nebenproducte bei der Darstellung des Tetrahydro-β-naphtylamins.

Oben ist kurz der Ammoniakentwicklung gedacht worden, einer bei der Einwirkung von Natrium auf kochende amylalkoholische Lösungen aromatischer Basen niemals fehlenden Erscheinung. Als Symptom einer

offenbar secundär auftretenden Reaction forderte sie dazu auf, die complementar zum Ammoniak gebildeten Producte aufzusuchen, welche das hydrirte Naphtylamin begleiten. Zu dem Ende wurde durch die amylalkoholische, ätherhaltige Mutterlauge des Gemenges der salzsauren Basen ein Dampfstrom getrieben, welcher die neutralen Producte mit fortführte; dieselben blieben in der Vorlage in dem mit übergehenden Amylalkohol und Aether gelöst. Man hob die leichtere Schicht ab, trocknete sie mit geglühtem Kaliumcarbonat und fractionirte mit Dephlegmator; nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels stieg das Thermometer schnell über 200° und es ging zwischen 210 und 220° ein stark nach Naphtalin riechendes schwach gelbliches, stickstofffreies Oel über, welches auch nach längerem Stehen nicht erstarrte und durch nochmalige Rectification über Natrium gereinigt, direct der schon bei 0° und ohne bemerkenswerthe Entwicklung vom Bromwasserstoff erfolgendem Bromirung — in Chloroform gelöst — unterworfen wurde. Der Rückstand erstarrte zu weissen glänzenden Prismen, die — aus Alkohol umkrystallisirt — genau den bei 73,5° liegenden Schmelzpunct, den Krystallhabitus und die Löslichkeitsverhältnisse des unlängst von Bamberger und Lodter[1]) beschriebenen Dihydronaphtalindibromids zeigten. Der Identitätsnachweis wurde auch noch durch die dem genannten Bromid eigenthümliche, glatt verlaufende Spaltung in Naphtalin und Bromwasserstoffsäure geführt und damit das ursprünglich entstandene Oel als Dihydronaphtalin erkannt — eine Diagnose, die schon

[1]) Ber. XX. 1706. 3075.

von vornherein in dem bei etwa 211° liegenden Siedepunct und dem sehr stark charakteristischen Geruch des Kohlenwasserstoffs gegeben war.

Neben dem Hauptprocess, welcher in der Anlagerung von 4 Atomen Wasserstoff besteht, spielt sich also eine in folgender Gleichung dargestellte Nebenreaction ab:

$$C_{10}H_7 . NH_2 + 4H = C_{10}H_{10} + NH_3. \quad (1)$$

β-Naphtylamin Dihydronaphtalin

und zwar in sehr untergeordnetem Maasse; denn die Menge des gebildeten Naphtalinhydrürs beträgt — bezogen auf das Gewicht des angewandten Naphtylamins — nicht mehr als etwa 0,6%, so dass uns die sichere Identificirung nur durch Verarbeitung mehrerer hundert Gramme Ausgangsmaterial ermöglicht wurde.

Diese Wirkung entspricht genau derjenigen, welche kürzlich für die beiden Naphtonitrile[1]) von Bamberger nachgewiesen wurde:

$$C_{10}H_7 CN + 4H = C_{10}H_{10} + HCN \quad (2)$$

auch insofern, als in beiden Fällen zwei in verschiedenen Richtungen verlaufende Processe nebeneinander hergehen; dort ist das zweite Reactionsproduct vierfach hydrirtes Naphtobenzylamin, hier vierfach hydrirtes Naphtylamin.

[1]) Ber. XX. 1702.

II. Theil.

Dass der chemische Charakter des vierfach hydrirten β-Naphtylamins im Grossen und Ganzen derjenige aliphatischer Basen ist, wurde schon erwähnt, und diese nahen Beziehungen haben sich auch im

Verhalten gegen Diazobenzolchlorid

mit Sicherheit erkennen lassen.

Aus den Untersuchungen von v. Baeyer und Jäger[1]) weiss man, dass die primären und secundären Basen der Grubengasreihe sich mit Diazosalzen zu wenig beständigen, öligen Combinationsproducten vereinigen, deren Verhalten keinen Zweifel lässt, dass sie als die aliphatischen Analogen der schon länger bekannten Griess'schen Diazoamidobenzole anzusprechen sind. Die schwache Basicität z. B. des „Diazobenzoldimethylamins", seine unter dem Einfluss von Säuren schon in der Kälte erfolgende, von Stickstoffentwicklung begleitete Zersetzung in Dimethylamin und Phenol, seine Combinationsfähigkeit mit Anilin und Resorcin zu Azofarbstoffen, in welcher noch die hervorragende Reactionskraft wahrer Diazokörper zum Ausdruck kommt, endlich die Explosivität beim Erhitzen machen die Richtigkeit der von v. Baeyer und Jäger für diesen Körper gegebenen Formel $C_6H_5 . N_2 N(CH_3)_2$ zur unumstösslichen Gewissheit.

Diazobenzoltetrahydro-β-naphtylamin $C_6H_5 . N_2 . NH . (C_{10}H_{11})$.

Das vierfach hydrirte β-Naphtylamin verhält sich dem Diazobenzolchlorid gegenüber ähnlich dem Dime-

[1]) Ber. VIII. 148. 893.

thylamin oder Aethylamin. Setzt man eine neutrale aus 1,52 gr. Anilin mittelst Natriumnitrit dargestellte Lösung unter Kühlung zu in Wasser suspendirter Hydrobase, welche aus 3 gr. ihres Chlorhydrats bereitet ist, so verwandeln sich die farblosen leicht beweglichen Tropfen der letzteren fast augenblicklich in ein gelbrothes, äusserst zähflüssiges Oel, welches theilweise als halbfeste Masse fest an Boden und Wandung des Gefässes haftet; man lässt zur Vollendung der Umsetzung unter häufiger wiederholtem Umschütteln noch etwa eine Stunde in der Kälte stehen und findet dann sowohl die alkalische Reaction der Flüssigkeit, wie den intensiv ammoniakalischen Piperidingeruch der hydrirten Base vollständig verschwunden und durch den schwach süsslichen, aromatischen des neugebildeten Reactionsproductes ersetzt, welcher — wie auch derjenige des zweifach methylirten Diazoamidobenzols — entfernt an Diazobenzolimid erinnert.

Es wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen und durch Abdestilliren des Lösungsmittels isolirt.

Da nach den Erfahrungen vom v. Baeyer und Jäger die Darstellung derartiger Verbindungen in analysenreinem Zustande erheblichen Schwierigkeiten begegnet, so habe ich — ihrem Beispiel folgend — die Zusammensetzung des Combinationsproducts in Form der Pikrinsäureverbindung ermittelt, welche auf analoge Weise, wie diejenige der Dimethylverbindung entsteht und von dieser durch die leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Sie krystallisirt in rubinrothen, glänzenden Nadeln, welche — ohne weitere Reinigung — den Schmelzpunct 118° zeigten. Die Darstellung geschah durch Vermischen ätherischer

Lösungen, welche die Componenten im Verhältniss gleicher Molekülzahl enthielten, und Abdestilliren des Lösungsmittels bis zu beginnender Krystallisation.

Eine Stickstoffbestimmung mit lufttrockner Substanz ausgeführt, ergab zur Formel $C_{15}H_{17}.N_3$ stimmende Werthe:

0,1905 gr. lieferten 29,9 ccm Stickstoff bei b = 728 mm und t = 15°.

Ber. für $C_{15}H_{17}N_3$.	Gefunden
N = 17,50	17,55 %

Das Diazoamido-β-tetrahydronaphtylamin ist explosiv, wie die v. Baeyer und Jäger studirten Körper auch; bei einem mit einer sehr geringen Menge ausgeführten Destillationsversuch zersetzte es sich plötzlich unter heftiger Dampfexplosion; während der grösste Theil sich dabei in eine schwarze, pechartige Masse verwandelte. Mit dem genannten Körper theilt es ferner die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, sowie die Rothfärbung schmelzenden Resorcins, welche ohne Zweifel auch hier ihre Erklärung in der Bildung von Dioxyazobenzol findet.

Das Diazoamido-β-tetrahydronaphtylamin zeigt sich wie sein Pendant in der Grubengasreihe — den Charakter einer schwachen Base; wie dieses wird es durch Säuren bereits in der Kälte unter Stickstoffentwicklung zersetzt, welche sich beim Erwärmen bis zu stürmischen Aufwallen steigert, während sich die aliphatischen Diazoamidokörper dabei in Stickstoff-Phenol und die zu Grunde liegende Fettbase ersetzen, complicirt sich der Reactionsverlauf in unserem Falle in der Zersetzbarkeit des Tetrahydronaphtylamins, ohne aber desswegen an Durchsichtigkeit zu verlieren.

Ich verfuhr zum Nachweis der Spaltungsproducte in folgender Weise: nachdem die auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure bereits in der Kälte unter beträchtlicher Harzbildung beginnende Zersetzung durch Erwärmen beendet war, was man am Aufhören der Stickstoffentwicklung erkannte, wurde ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit gesendet, welcher ein schwach gelblich gefärbtes, intensiv nach Naphtalin riechendes Oel mitfortnahm; die Identität desselben mit Naphtalindihydrür konnte durch den Geruch sowohl wie durch das Verhalten gegen Brom, welches in Chloroformlösung schon in der Kälte momentan unter Bildung des in glänzenden Prismen krystallisirenden Dihydronaphtalindibromids vom Schmelzpunct 73.5° absorbirt leicht nachgewiesen werden. Die rückständige Lösung wurde alkalisch gemacht, ausgeäthert und die ätherische Schicht mit feuchter Kohlensäure behandelt, die geringe Menge von β-Tetrahydronaphtylamin in Form des Carbonats ausfällte; das Filtrat von diesem enthielt Anilin, an seinen bekannten Farbenreactionen leicht erkennbar.

Die Zersetzung des Diazoamidoproducts erfolgt also unter dem Einfluss von Säuren in den durch folgende Gleichung dargestellten Richtung:

$$C_6H_5.N_2.NH(C_{10}H_{11}) = N_2 + C_6H_5NH_2 + C_{10}H_{10}$$

Anilin Dihydronaphtalin

ausserdem wird ein — freilich nur sehr geringer — Theil der hydrirten Base als solche abgeschieden — vermuthlich unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Menge Phenol, welches sich indess durch Verharzung der Beobachtung zu entziehen scheint und nur in vereinzelnten Fällen am Geruch erkennbar war.

Dass die Verwandtschaft meiner Diazoamidoverbindung mit denjenigen der Fettreihe bei der Zersetzung durch Säuren nicht so klar zur Erscheinung kommt, wie im übrigen, ist ohne Zweifel auf die auch sonst häufiger beobachtete Steigung der hydrirten Base, sich in Dihydronaphtalin und Ammoniak zu spalten, zurückzuführen, auf welche zurückzukommen ich noch Gelegenheit haben werde.

Ich habe ferner aus Gründen, welche sich aus späteren Betrachtungen ergeben — das

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure

in den Kreis meiner Versuche gezogen. Constant siedende Säure von 47,8% Br H wirkt beim Kochpunct selbst nach tagelanger Digestion auf die Base nicht ein. Eine Zersetzung ist erst beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150—160° zu bemerken, aber selbst dann findet man nach mehrtägiger Einwirkung noch beträchtliche Mengen unangegriffenen Ausgangsproductes vor. Das Rohr öffnet sich unter dem Druck eines brennenden Gases; sendet man durch die mit Wasser verdünnte Masse einen Dampfstrom, so nimmt derselbe silberglänzende, weisse Blättchen auf, welche durch Geruch, Schmelzpunct und die in langen goldgelben Nadeln (Schmelzp. 149°) krystallisirende Pikrinsäureverbindung als Naphtalin charakterisirt waren. Im Rückstand der Dampfdestillation ist Ammoniak nachweisbar. Die Wirkung der Bromwasserstoffsäure darf also durch folgende Gleichung veranschaulicht werden.

$$C_{10}H_{11} \cdot NH_2 = C_{10} \cdot H_3 + NH_3 + H_2.$$

In gleicher Richtung spaltet sich die hydrirte Base, wenn sie für sich erhitzt wird, in sehr geringem

Maasse bereits bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck — also bei circa 250°; in diesem Fall jedoch selbst nach mehrtägigem Kochen so minimal, dass die Spaltungsrichtung kaum mit Sicherheit festgestellt werden und nur reichliche Ammoniakbildung constatirt werden kann; erheblicher dagegen, wenn sie einige Tage einer 80—100° über ihrem Siedepunct liegenden Temperatur in geschlossenem Rohr ausgesetzt wird. Behandelt man den unter starkem Druck sich öffnenden, reichlich mit Krystallen durchsetzten und intensiv nach Ammoniak riechenden Rohrinhalt dann in der oben angegebenen Weise, so findet man neben viel unveränderter Base die gleichen Spaltungsproducte: Ammoniak, Wasserstoff und Naphtalin, welch' letzteres durch Dampfdestillation und einmaliges Umkrystallisiren gereinigt dem Schmelzpunct 79° zeigte.

Nachdem sich das hydrirte β-Naphtylamin bisher durchgängig als das getreue Abbild der Grubengasreihe gezeigt hatte, durfte man hoffen es unter der Einwirkung der salpetrigen Säure in ein Hydronaphtol übergehen zu sehen, welches seinen Eigenschaften nach — so war zu erwarten — nicht mehr den Phenolen, sondern den Alkoholen an die Seite zu stellen war.

Die Erfahrung hat diese Hoffnung getäuscht: das Verhalten des Hydronaphtylamins gegen salpetrige Säure ist weder dasjenige einer aromatischen, noch das einer fetten Base, sondern steht ganz ohne Analogie da.

Das Nitrit der Base ist schon unter den Salzen aufgeführt worden; es scheidet sich aus der ätherischen Lösung beim Einleiten nitroser Gase als weisser Krystall

brei aus. Auch die Beständigkeit sowohl beim Erhitzen für sich wie gegen kochendes Wasser ist früher hervorgehoben.

In der Hoffnung durch Steigerung der Temperatur eine Zersetzung zu erzielen, welche mir das gesuchte Hydronaphtol liefern sollte, wurde das Nitrit im Oelbade einige Zeit — bis zum Aufhören der bei ca. 160° beginnenden Stickstoffentwicklung — auf 180—190° erhitzt; neben der Bildung von Wasser und einem gleich zu erwähnenden Oel konnte auch diejenige geringer, secundär gebildeter Ammoniakmengen constatirt werden. Man entfernte nicht basische Producte, indem man durch die angesäuerte Reactionsmasse einen Dampfstrom führte; derselbe nahm ein stark nach Naphtalin riechendes, nicht erstarrendes Oel mit, welches in Chloroformlösung schon bei 0° Brom absorbirte, um damit ein, in weissen bei 73,5° schmelzenden Prismen krystallisirendes Additionsproduct zu bilden, welches sich durch alkoholisches Kali glatt in Naphtalin und Bromwasserstoff spalten liess, daher Dihydronaphtalindibromid darstellte. Das obige Product der Zersetzung des Nitrits war damit als Naphtalindihydrür charakterisirt und der Reactionsverlauf klargelegt:

$$C_{10}H_{11}.NH_2, HNO_2 = N_2 + 2H_2O + C_{10}H_{10}.$$

In Folge secundärer Processe entsteht etwas Ammoniak, von dem gewünschten Hydronaphtol dagegen keine Spur. Dasselbe mag wohl in erster Phase gebildet, aber im Moment des Entstehens einer spontanen Zersetzung zum Opfer gefallen sein:

1) $C_{10}H_{11}.NH_2.HNO_2 = C_{10}H_{11}OH + N_2 + H_2O.$

2) $C_{10}H_{11}OH = C_{10}H_{10} + H_2O.$

Ich habe dann mein Ziel unter Zuhülfenahme des

Wassers zu erreichen gesucht. Nachdem sich wässrige Lösungen von salzsaurer Hydrobase und neutralem Natriumnitrit — abgesehen von geringer Harzbildung und geringen Naphtalingeruch — selbst beim tage langen Kochen am Rückflusskühler völlig indifferent gezeigt hatten, wurden dieselben 20 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt, ohne dass auch so die Hauptmenge der angewandten Base angegriffen worden wäre, ein nur geringer Theil hatte sich — wieder unter Bildung von Naphtalin — zersetzt.

Weniger resistent erwies sich dieselbe in saurer Lösung. Man trug 3,2 gr. in 2,2 gr. mit dem zehnfachen Gewicht Wasser verdünnte Schwefelsäure ein und liess zu dem als Krystallbrei ausgeschiedenen Sulfat die verdünnte Lösung von 1,6 gr. Natriumnitrit langsam und unter sorgfältiger Kühlung hinzutropfen. Auch hier findet in der Kälte nicht die geringste Einwirkung statt; wohl aber beim Erwärmen. Die anfangs klare Lösung trübt sich in Folge von Oelabscheidung, verändert ihre Farbe durch Gelb zum Braun und eine regelmässige Stickstoffentwicklung scheint den normalen Verlauf der Reaction anzuzeigen. Nach dem Erkalten erstarrt das abgeschiedene Oel blättrig, krystallinisch; durch fractionirte Destillation im Dampfstrom ist es leicht zu reinigen. Es scheidet sich in silberweissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche durch Geruch, Schmelzpunct und Pikrat (goldgelbe lange Nadeln vom Schmelzpunkt 149°) leicht als Naphtalin zu erkennen sind.

Ausser dem Naphtalin bildet sich ein eigenartig riechendes Oel — jedoch in so minimalen Quantitäten, dass eine Untersuchung ausgeschlossen war. In dem

sauren Rückstand der Dampfdestillation finden sich erhebliche Mengen unveränderter Base vor, obwohl ich mit aquimolecularen Mengen gearbeitet hatte.

Das Entstehen von Naphtalin lässt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dass gewisse Mengen des Hydronaphylamins an den Prozess unbetheiligt bleiben, eine sehr einfache Deutung des Vorgangs zu: die Reaction verläuft zunächst bei einem Theil der Base normal unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Hydronaphtol, welch' letzteres — wie oben — sofort in Wasser und Hydronaphtalin zerfällt, dieses wird aber von salpetriger Säure zu Naphtalin oxydirt, so dass ein Theil der in die Reaction eingeführten Base nicht mehr die zur Hydroxylirung erforderliche Menge salpetriger Säure vorfindet und in Folge dessen unverändert aus dem Process hervorgeht.

Nachdem die salpetrige Säure auch in dieser Form den von ihr gewünschten Dienst versagt hatte, wurde sie in Gestalt von Amylnitrit angewendet — in der Erwartung, dass die primären Producte in Folge niederer Reactionstemperatur keiner weiteren Veränderung unterliegen und daher als solche fixirbar sein würden.

Im Verhältniss gleicher Molekülzahl stehende Mengen von hydrirtem β-Naphtylamin (1 gr.) und reinem, frisch destillirten Amylnitrit (0,8 gr.) wurden langsam und unter Kühlung vermischt. In der Kälte ist keine Einwirkung bemerkbar; schon bei gelindem Erwärmen aber kündigt sich dieselbe durch Gelb — später Braunfärbung der Flüssigkeit und lebhafte, auch bei Entfernung der Wärmequelle andauernde Stickstoffentwicklung an. Man erwärmt bis diese aufhört und behandelt die in verdünnte Salzsäure eingetragene

Reactionsmasse mit Wasserdampf. Das von demselben aufgenommene Oel wurde in ätherischer Lösung mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, und der fractionirten Destillation unter Benutzung eines Glinsky'schen Aufsatzes mit Kugelventil unterworfen. Nach wenig Verlauf destillirte ein Theil bei 125—132°, der folgende bei 132—215°, der Rest bei 215—260°. Die beiden ersten Fractionen wurden durch Wiederholung der Operation auf die constanten Siedepuncte 129° resp. 211° gebracht; die niedriger bei 129° siedende stellte sich als Amylalkohol, die höher bei 211° siedende als Dihydronaphtalin heraus; der Nachweis des letzteren geschah auch noch zum Ueberfluss durch Ueberführung in die schönen bei 73,5° schmelzenden Prismen des Dihydronaphtalindibromids. Die höher bei 215—260° siedenden Oele waren zu gering, um untersucht werden zu können.

Im Rückstand der Dampfdestillation wurden nur äusserst winzige Mengen unzersetzter Base vorgefunden.

Die Auffindung von Amylalkohol, Dihydronaphtalin, Stickstoff und Wasser gestatten einen klaren Einblick in den Verlauf der Reaction, welcher durch folgende Gleichung wiederzugeben ist:

$$C_{10}H_{11}.NH_2 + C_5H_{11}O.NO = C_{10}H_{10} + C_5H_{11}.OH + N_2 + H_2O.$$

Auch hier mag der primär erzeugte Hydronaphtolamyläther freiwillig in Amylalkohol und Dihydronaphtalin zerfallen sein:

$$C_{10}H_{11}O.C_5H_{11} = C_{10}H_{10} + C_5H_{11}.OH.$$

Die Thatsache, dass gleichviel in welcher Form die salpetrige Säure zur Einwirkung gelangt — niemals Tetrahydro-β-Naphtol, sondern stets nur seine

Bruchstücke, Dihydronaphtalin und Wasser, erhalten werden konnte, scheint darauf hinzuweisen, dass im vorliegenden Fall der Ersatz der Amid- durch die Hydroxylgruppe auf normale Weise überhaupt nicht ausführbar ist.

Nachdem durch die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche der chemische Character des Tetrahydro-β-naphtylamins mit hinreichender Schärfe festgestellt war, drängte sich begreiflicherweise die Frage nach der eigenthümlichen Atomgruppirung auf, durch welche derselbe bedingt sein mochte.

Das Problem der

Constitution des Tetrahydro-β-naphtylamins

gliederte sich naturgemäss in zwei Fragen; erstens: suchen die vier in das Molekül des β-Naphtylamins eintretenden Wasserstoffatome nur einen oder beide Benzolkerne auf? zweitens: wenn einer der bevorzugte ist, ist es der stickstoffführende oder der stickstofffreie?

Zur Beantwortung der ersten Frage benütze ich das

Verhalten gegen Brom.

Die Herren Bamberger und Lodter[1]) haben kürzlich aus einer längeren Versuchsreihe den Satz abgeleitet, dass „partiell hydrirte aromatische Substanzen durch die (schon bei 0^0 erfolgende) Aufnahme von Brom unter Bildung von Additionsproducten charakterisirt sind, welchen das aufgenommene Halogen durch Behandlung mit alkoholischen Kali in Gestalt von Bromwasserstoff leicht wieder entzogen werden kann."

Die Anwendung dieses Satzes auf das hydrirte β-Naphtylamin ergab, dass dasselbe nicht der Klasse

[1]) Ber. XXI. 838.

partiell hydrirter Körper angehört, mit anderen Worten, dass seine vier additionellen Wasserstoffatome nur einem der beiden Benzolkerne des Naphtalinmoleküls incorporirt sind.

Ich verwendete zu diesem Zweck die Base in Form ihres schönen krystallisirenden Acetylproductes. Ein Molekül desselben (1 gr.) wurde in Chloroform gelöst und mit einem Molekül Brom (0,8 gr.) — ebenfalls mit Chloroform verdünnt — tropfenweis unter Eiskühlung vermischt. Von einer Absorption des Broms war nichts bemerkbar. Man liess die braune Flüssigkeit einige Stunden stehen und dann freiwillig verdunsten, es hinterbleibt ein rotbraunes im Vacuum allmählich strahlig, krystallinisches, erstarrendes Liquidum. Nachdem die feste Masse durch Aufstreichen auf poröses Porcellan von anhaftendem Oel befreit ist, wird sie mit grossen Mengen kochenden Wassers extrahirt; dasselbe nimmt fast die ganze Menge des Reactionproducts auf; das Unlösliche — ein bromhaltig, allmählich erstarrendes Oel — stellt nur eine äusserst geringe Quantität dar. Die wässrige Lösung setzt den weitaus grössten Theil ihres Substanzgehalts in flachen, glasglänzenden Prismen ab, welche am Schmelzpunct und sonstigen Eigenschaften leicht als unverändertes Acetylproduct zu erkennen waren.

Die äusserst winzige Menge Brom, welche überhaupt aufgenommen war, war nicht additionell eingetreten, wie die Prüfung mit alkoholischem Kali zeigte.

Damals war die erste Frage nach dem Ort der vier eingetretenen Wasserstoffatome beantwortet; zur Lösung der zweiten, welcher der beiden Benzolkerne dieselben aufnimmt, diente das Verhalten bei der

Oxydation,

welches eine ebenso einfache wie eindeutige Entscheidung lieferte.

Als Oxydationsmittel wurde Kaliumparmanganat in Form einer vierprocentigen Lösung benutzt. Man suspendirt 3 gr. der hydrirten Base in etwa 250 gr. natriumcarbonathaltigen Wasser und setzt unter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10—12° stieg, — denn die Oxydation ist von merkbarer Wärmeentwicklung begleitet — 9—10 gr. der Permanganatlösung hinzu, derart, dass die neueste erst folgt, wenn die vorhergehende vollständig verbraucht war. Die Entfärbung tritt anfangs sehr schnell, zum Schluss langsamer ein, während der Oxydation bilden sich reichliche Mengen Ammoniak. Man filtrirt den Braunstein ab, kocht denselben — da er die entstandenen Salze hartnäckig zurückhält — wiederholt mit Wasser aus, bis die Extracte nahezu farblos sind, neutralisirt die vereinigten Filtrate und dampft ein, um das Volumen zu reduciren. Die concentrirte Lösung wird angesäuert und so oft mit Aether ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnimmt. Der Aetherrückstand erstarrt meist sofort nach dem Erkalten, bisweilen erst nach längerem Stehen zu braun gefärbten, kleinen Nadeln. Sie werden entweder aus kochendem Wasser umkrystallisirt unter Zuhülfenahme von Thierkohle, welche die färbenden Verunreinigungen fast vollständig aufnimmt oder zweckmässiger durch Ueberführung in das Baryumsalz gereinigt. Zu dem Ende löst man sie in Barytwasser, kocht einige Zeit mit Thierkohle, entfernt überschüssige Base mit Kohlensäure und fällt das hinreichend concentrirte Filtrat mit Salzsäure. Der grösste Theil der

sich gebildeten Säuren scheidet sich dadurch als glänzender Krystallbrei aus, der Rest wird der Lösung durch Aether entzogen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus kochendem Wasser erhält man das Hauptproduct der Oxydation in flachen, glasglänzenden, farblosen Nadeln vom constanten Schmelzpunct 165.5°. (Quecksilberfaden ganz im Bad), welche von einem Centrum zu Büscheln gruppirt ausstrahlen; bei langsamer Ausscheidung wurden silberweisse, perlmutterglänzende Täfelchen erhalten.

Die Säure löst sich sehr leicht in kochendem, bedeutend weniger in kaltem Wasser, sehr schwierig in Benzol, erheblich leichter in Aether.

Bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, zeigte sie die der Formel $C_{10}H_{10}O_4$ entsprechende Zusammensetzung:

0,2152 gr. gaben 0,4857 gr. Kohlensäure und 0,1018 gr. Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden
C = 61,85	61,55%
H = 5,15	5,25 „

Die Bestimmung des Metallgehaltes im Silber und Baryumsalz bewies, dass die Säure zweibasisch ist. Das erstere wird durch Lösen derselben in Ammoniak und Fällen der neutralen Flüssigkeit mit Silbernitrit als flockiger, aus heissen Lösungen in mikroskopischen Nadeln krystallisirender, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag erhalten.

0,1056 gr. gaben — exsiccatortrocken — 0,113 gr. Kohlensäure, 0,0185 gr. Wasser und 0,0559 gr. Silber.[1])

[1]) Das Silber wurde durch Zurückwägen des Schiffchens bestimmt.

Ber. für $C_{10}H_8 . Ag_2O_4$	Gefunden
C = 29,42	29,19%
H = 1,96	1,94 „
Ag = 52,94	52,93 „

Das Baryumsalz — in Wasser ausserordentlich leicht löslich — krystallisirt beim Verdunsten in — häufig mikroskopisch — kleinen, weissen, glänzenden Blättchen oder Nädelchen, welche bei 110° bis zur Gewichtsconsistenz getrocknet wurden:

0,3339 gr. gaben 0,234 gr. Baryumsulfat, entsprechend 0,13756 gr. Baryum.

Ber. für $C_{10}H_8 . BaO_4$	Gefunden
Ba = 41,64	41,2%

Zusammensetzung und Eigenschaften der durch Oxydation des Tetrahydro-βnaphtylamins erhaltenen Säure machen es zur Gewissheit, dass sie identisch mit Orthohydrozimmtcarbonsäure

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . CH_2 . COOH \\ COOH \end{cases}$$

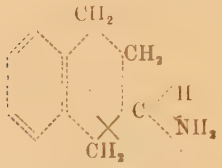
ist, welche schon vor längerer Zeit von Gabriel und Michael[1]) durch Reduction von Derwaten der Phtalylessigsäure und kürzlich wieder von Johannes Wislicenus[2]) durch Kohlensäureabspaltung aus Benzylmalonarthocarbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 . CH . COOH \\ CO\,OH \end{cases}$ (durch Reduction von Phtalylmalonsäureester und nachherige Verseifung des entstandenen Esters bereitet) erhalten wurde.

Die von den genannten Forschern beobachtete Entstehungsweise der Säure schliesst jeden Zweifel an

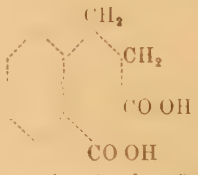
[1]) Ber. X. 2204.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 40.

der oben angeführten Formel und damit auch an dem Mechanismus der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das hydrirte β-Naphtylamin aus.



β-Tetrahydronaphtylamin



o-Hydrozimmtcarbonsäure.

Die Natur des Oxydationsproductes ist also eine sichere Gewähr, dass der stickstoffführende Benzolkern derjenige ist, in welchen die vier Wasserstoffatome des Tetrahydro-β-Naphtylamins eingetreten sind. Mit der in diesen Worten ausgedrückten Constitutionsformel der hydrirten Base stehen ihre Eigenschaften durchaus in Einklang: das einem ringförmigen Atomsystem angehörende, zugleich mit Wasserstoff und mit der Amidgruppe beladene Kohlenstoffatom $\left(C\begin{smallmatrix}H\\NH_2\end{smallmatrix}\right)$ ist der Träger der eigenthümlichen, im Grossen und Ganzen als aliphatische zu bezeichnenden Functionen des hydrirten β-Naphtylamins.

Die Entstehung der Orthohydrozimmtcarbonsäure aus hydrirtem β-Naphtylamin lässt den Einfluss der additionellen Wasserstoffatome auf die Festigkeitsverhältnisse des Naphtalinmoleküls besonders scharf hervortreten: in Folge ihres Eintritts ist eine Aufspaltung des einen Benzolkerns ohne gleichzeitige Elumination von Kohlenstoff ermöglicht. Derartige Auflösung des Kohlenstoffringes ist — kürzlich — zuerst von Zincke und Gerland beobachtet worden — nur mit dem Unterschied, dass es dort eines viel gewaltsameren

Eingriffs in das Naphtalinmolekül bedurfte und in Folge dessen die Producte dieser Ringsprengung nicht mehr in so einfacher Beziehung zu dem ringförmigen System stehen, wie bei uns. Die genannten Forscher[1]) erhielten aus Diamido-α-Naphtol — auf dem Umwege von Naphtochinonimid sich ableitender Zwischenproducte — durch Einwirkung von Brom ein „Tribromid“ $C_{10}H_6Br_3NO_3$, dessen Bruttoformel sie in die Zeichen $C_6H_4\begin{cases}CO\,C\,Br_2\\C(NH).COOH\end{cases}$ auflösen, weil durch Alkalien eine Spaltung in Bromoform, Phtalimid und Ameisensäure (deren Nachweis übrigens noch zu erbringen ist) bewirkt wird. Man sieht, dass — falls sich die Thatsache dieser Ringsprengung bestätigt — die Stelle der Aufspaltung eine andere ist, wie bei mir; dort werden 2 β, hier ein α und ein β Kohlenstoff von einander getrennt:

Zincke u. Gerland.

β

In dem Filtrat der Orthohydrozimmtcarbonsäure findet sich noch eine zweite, durch wiederholtes Umkrystallisiren event. unter Zuhülfenahme der Barymsalze zu reinigende, in farblosen Prismen vom constanten Schmelzpunct 186° krystallisirende Säure, welche durch das in zolllangen, bei 128° schmelzenden Nadeln sublimirende Anhydrid, sowie durch die Fluoresceinreaction als Phtalsäure charakterisirt ist. Bei genauer Einhaltung der von mir gegebenen Vorschrift ist die

[1]) B. XX. 1515.

Menge derselben jedoch so verschwindend, dass sie die Reindarstellung der als Hauptproduct entstehenden Orthocarbonhydrozimmtsäure durchaus nicht beeinträchtigt.

Versuche anderer Darstellungsmethoden des hydrirten β-Naphtylamin.

Zur Steigerung der Ausbeute an hydrirter Base habe ich eine grössere Reihe vergleichender Versuche ausgeführt — meist in der Absicht, durch Wahl einer höher siedenden Wasserstoffquelle die Reactionstemperatur zu steigern. Octylalkohol, Phenol, Glycerin, Gemische von Amylalkohol und Vaselin u. a. wurden durchprobirt und erwiesen sich sämmtlich aus verschiedenen Gründen als unzweckmässig. Auch Valeriansäure führte nicht zum Ziel; die Einwirkung der siedenden Säure auf Natrium ist zwar ruhig genug, um der praktischen Anwendung keine Hindernisse darzubieten; indess wird die Säure leichter reducirt, als die Base; man findet sie daher zum Theil in Gestalt von Amylalkohol — der an seinem Geruch nicht zu verkennen war — wieder, während das β-Naphtylamin überwiegend als solches, zum kleineren Theil als Valerylverbindung aus dem Process hervorgeht. Man erhält letztere — nachdem alle basischen und saure Producte in geeigneter Weise entfernt sind — in ätherischer Lösung, welche das — bisher nicht beschriebene — Valerylnaphtylamin bei langsamen Verdunsten in zolllangen, glasglänzenden, wasserhellen Prismen vom Schmelzpunct 138,5° absetzt. Alkoholisches Kali zerlegt es beim Kochen in β-Naphtylamin und Valeriansäure.

Die Analyse ergab annähernd zur Formel $C_{10} H_7 — NH (CO . C_4 H_9)$ stimmende Werthe:

0,1457 gr. gaben 9,22 ccm Stickstoff bei b = 715 mm und bei t = 16°.

Ber. für $C_{15} H_{17} . NO$	Gefunden
N = 6,17	6,9 %

Zum Schlusse seien noch einige Versuche erwähnt, welche ausgeführt wurden, um die Grösse der Ausbeute in ihrer Abhängigkeit von der Art der Ausführung des Reductionsprocesses festzustellen. Ich operirte vergleichsweise sowohl mit Aethyl- wie mit Amylalkohol und zwar einmal, indem das Natrium stückweis und allmählich eingetragen wurde, dann auch, indem man die alkoholische Basenlösung möglichst schnell zur Gesammtmenge des Metalls fliessen liess. Diese Versuche ergaben, dass der Amylalkohol dem Aethylalkohol — wenn es sich um den Zweck einer guten Ausbeute handelt — in Folge der höheren Reactionstemperatur weit überlegen ist; ferner, dass auch die Methode des raschen Hinzugebens der Flüssigkeit zum Natrium der anderen vorzuziehen ist — nicht nur wegen der entschieden reichlicheren Bildung von hydrirter β-Base, sondern auch wegen der kürzeren Bequemlichkeit der Operation. Man wird die Zahlen der Ausbeute sicherlich noch erhöhen können, indem man den Amylalkohol durch eine Flüssigkeit höheren Siedepunctes, etwa Octylalkohol ersetzt; leider aber steht der practischen Anwendung desselben sein hoher Preis entgegen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über hydrirtes β-Naphtylamin habe ich noch einige Reductionsversuche mit anderen Basen, z. B. Anilin, Methylanilin,

Diphenylamin, Cumidin etc. unternommen; aber bin leider zu keinem Resultate gekommen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auch die

Physiologischen Eigenschaften des Tetrahydro-β-naphtylamins

mit einigen Worten zu berühren. Dieselben stehen den chemischen an Originalität nicht nach.

Herr Prof. Filehne, welcher die Güte hatte, die bezüglichen Untersuchungen auszuführen, wird darüber an anderer Stelle ausführlich berichten. Hier mögen nur folgende, einer brieflichen Mittheilung desselben entnommenen Angaben Platz finden, welche auch für den Chemiker Interesse besitzen dürften:

„Unter den physiologischen Wirkungen des Tetrahydro-β-naphtylamins erscheint die „Mydriasis" von besonderem Interesse. Bei Einträufelung von z. B. einer 1—5 procentigen Lösung zeigt sich die Pupillenerweiterung nur an diesem Auge; dagegen erscheint sie auf beiden Augen, und zwar in besonders starkem Grade, sobald genügende — übrigens sehr kleine — Mengen irgendwie (z. B. nach subcutaner Injection) zur Resorption gelangt sind. Die Pupillen werden grösser als die nach Atropin und eine durch maximale Gaben Atropin erweiterte Pupille wird durch ihre Substanz noch mehr erweitert. Dieser Körper greift nicht an denselben physiologischen Puncten an, von denen aus die Tropeïne die Mydriasis erzeugen: letztere lähmen die motorischen Nervenendigungen im Schliessmuskel der Pupille, während ihre Substanz 1) bei örtlicher Anwendung an ein Auge erregend nur auf die (sympathischen) Nervenendigungen der musculösen Er-

weiterungsvorrichtung und 2) bei resorpirter Wirkung einerseits ebenda, andrerseits und hauptsächlich aber auf die (im Centralnervensystem gelegen) Centralorgane dieser (sympathischen) Endigungen und zwar ebenfalls direct erregend einwirkt. Das β-Tetrahydronaphtylamin ist der erste Körper, an welchem derartige Wirkungen bekannt werden.

Ausserdem zeigt diese Substanz auch im Circulationsapparat interessante Wirkungen, über welche ich ausführlichere Mittheilung machen werde. Viele Wirkungen, insbesondere die auf die motorische Peripherie, sind fast ganz die gleichen, wie die des Anilins, Acetanilids u. s. w.“

Es sei mir an dieser Stelle gestattet Herrn Privatdocent Dr. Eugen Bamberger, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer für das Interesse und die Theilnahme, die er stets meinen Arbeiten schenkte, meinen besten Dank auszusprechen.